Beiträge

zur

Kenntniss der Chlorderivate

des Naphtalins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Facultät

der

Universität Freiburg i. Br.

von

Gustav Bodenstein

aus Oschersleben.

Hannover.

Hofbuchdruckerei der Gebrüder Jänecke.

1888.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0051

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Ausser dem Benzol und denjenigen Kohlenwasserstoffen, welche als conjugirte bezeichnet werden, kennt man noch eine Reihe von anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen, welche von vielen Chemikern als Kohlenwasserstoffe mit condensirten Benzolkernen bezeichnet werden, wie z. B. das Naphtalin.

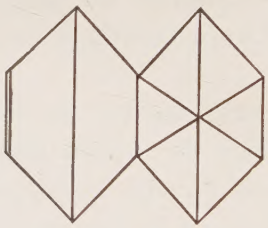
So glaubte Gräbe, um nur ein Beispiel anzuführen, durch die Combination der beiden folgenden Thatsachen einen sicheren Beweis für die symmetrische Structur des Naphtalinkernes gefunden zu haben: der Thatsachen nämlich, dass Dichlornaphtochinon bei der Oxydation Phtalsäure giebt, woraus er nicht nur folgerte, dass die beiden Chlor- und Sauerstoffatome an ein und derselben Seite des Naphtalinkernes liegen, sondern auch, dass dem nicht oxydirten Theile dieser Substanz ein Benzolkern zu Grunde liegt.

Andererseits erhielt er, indem er Dichlornaphtochinon in Pentachlornaphtalin verwandelte, durch Oxydation des letzteren Tetrachlorphtalsäure. Daraus schloss er nun aber, dass auch der zweite, bei der ersten Reaction oxydirte Theil des Naphtalin ein Benzolkern ist.

Es ist nun allerdings eine feststehende Thatsache, dass durch Oxydation bald der einen, bald der anderen Seite des Naphtalins Producte entstehen, die wirklich Benzolkerne enthalten, aber es ist doch sehr gewagt, nach den vorliegenden Schlussfolgerungen Gräbe's anzunehmen, dass die beiden Benzolkerne von vornherein schon vorhanden sein müssen. Es kann eben so gut behauptet werden, dass sich dieselben erst während des Verlaufs der Oxydation bilden.

Professor Claus hat nun in der That bereits so viele Beweise für diese seine Annahme erhalten, dass man wohl seine Naphtalintheorie als eine richtige anerkennen kann.

Das Schema für die Claus'sche unsymmetrische Naphtalinformel ist folgendes:



Ich will die vielen Beweise, die für die Richtigkeit dieser unsymmetrischen Formel sprechen, hier nicht anführen, da sie bereits an anderer Stelle[1]) genügend erörtert sind nur einige Thatsachen möchte ich hier anführen, die sehr zu Gunsten der unsymmetrischen Naphtalinformel sprechen, nämlich die eine, welche auf der Entstehung der vielen Trichlornaphtaline und die andere, welche auf folgender kürzlich ausgeführten Untersuchung Claus' und Bueb's[2]) beruht:

[1]) Inaug.-Dissert. Freiburg 1883.
[2]) Inaug.-Dissert. Freiburg 1887.

Bueb war nämlich auf Veranlassung des Herrn Professor Claus mit der Untersuchung einiger Trichlornaphtaline beschäftigt, wurde aber durch die Entstehung vieler anderer Naphtalinderivate dazu bewogen, die Einwirkung des Chlors auf α-Mononitronaphtalin unter den verschiedensten Bedingungen zu studiren und fand dabei, dass beim Chloriren von α-Nitronaphtalin bei gemässigter Temperatur hauptsächlich sich nur Chlornaphtalintetrachloride bilden, sich also immer nur vier Chloratome addirten. Es ist dieses wohl ein Beweis dafür, dass sechs Kohlenstoffatome zu einem Ring verbunden sind und nach Art der aromatischen reagiren, während die übrigen mehr wie fette Kohlenstoffatome functioniren.

Bei diesen Untersuchungen erhielt Bueb auch durch Chloriren von in Chloroform gelösten α-Mononitronaphtalin bei Anwesenheit von Jod als Halogenüberträger ein bei 179° C. schmelzendes α-Mononitrotetrachlornaphtalin.

Da dasselbe nicht näher untersucht war, so wurde mir die Aufgabe zu Theil, es einer näheren Untersuchung zu unterziehen.

Zu diesem Zwecke stellte ich mir eine grössere Menge von α-Mononitrotetrachlornaphtalin her und verfuhr genau so, wie Bueb beschrieben hatte.

Herstellung von α-Mononitrotetrachlornaphtalin.

80 gr α-Mononitronaphtalin wurden in Chloroform gelöst und mit einigen Procenten metallischem Jod als Halogenüberträger versetzt. Bekanntlich wird bei Anwesenheit von sogenannten Halogenüberträgern, als welche besonders metallisches Jod, Molybdänpentachlorid und wasserfreies Eisenchlorid fungiren, Halogen substituirt.

In die Lösung, welche mit Eis umgeben war, wurde Chlor eingeleitet; es fand eine heftige Entwickelung von Salzsäuredämpfen statt und ein in die Flüssigkeit gestelltes Thermometer stieg von + 3° C. bis auf + 15° C., ein Zeichen, dass die Reaction eine sehr heftige war.

Nach längerem Einleiten von Chlor schieden sich am Boden des Gefässes Krystalle ab, die von der überstehenden Flüssigkeit getrennt wurden, aus welcher dann bald wiederum Krystalle ausfielen. Nachdem die so erhaltenen Mengen vereinigt und mehrfach durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt waren, wurde ein Product erhalten, das weder einen constanten Schmelzpunkt zeigte, noch in den von J. Bueb

erhaltenen Blättchen krystallisirte. Da auch Chlorbestimmungen kein befriedigendes Resultat ergaben, woraus ersehen werden konnte, dass kein einheitliches Product vorlag, so wurden nach einem neuen Chlorirungsversuche die nach und nach ausfallenden Producte für sich aufgefangen.

Die Krystalle, die sich zuerst ausschieden, wurden von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und aus Alkohol in dünnen Blättchen crystallisirt erhalten.

Den Schmelzpunkt fand ich bei 183° C. liegend.

Ein Versuch, um Stickstoff vermittelst der Natriumreaction nachzuweisen, zeigte, dass solcher vorhanden war.

Chlorbestimmung.

0,2937 gr Substanz lieferten beim Erhitzen mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber im zugeschmolzenen Rohre 0,5407 gr Chlorsilber, entsprechend 0,1338 gr oder 45,21 % Cl.

Verbrennung.

0,2534 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,356 gr CO_2, entsprechend 0,0971 gr oder 38,31 % C. und 0,04395 gr H_2O, entsprechend 0,00482 gr oder 1,507 % H.

Stickstoffbestimmung.

0,4527 gr Substanz lieferten bei 16° C. und 740 mm Barometerhöhe 19,4 ccm Stickstoffgas, entsprechend 0,0218 gr oder 4,79 % N.

Gefunden:	Berechnet:
45,21 %	45,63 % Cl.
38,31 %	38,58 % C.
1,507 %	0,98 % H.
4,79 %	4,5 % N.

Es zeigte sich somit, dass das von Bueb zuerst erhaltene **α-Mononitrotetrachlornaphtalin** vorlag. Aus der abgegossenen Flüssigkeit erhielt ich einen Körper, der nach verschiedenmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in sechsseitigen, Prismen ähnlichen Blättchen krystallisirte.

Derselbe ist in Alkohol sehr leicht löslich und besitzt einen Schmelzpunkt von 92,5 ° C.

Ein Versuch, um Stickstoff nachzuweisen, ergab ein positives Resultat. Aus der Analyse ergab sich, dass hier ebenfalls ein **α-Mononitrotetrachlornaphtalin** vorlag.

Chlorbestimmung.

0,299 gr Substanz lieferten beim Erhitzen mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber im zugeschmolzenen Rohre 0,5496 gr Chlorsilber, entsprechend 0,1357 gr oder 45,49 % Cl.

Verbrennung.

0,2164 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,3052 gr CO_2, entsprechend 0,0811 gr oder 37,80 % Cl. und 0,0471 gr H_2O, entsprechend 1,405 % H.

Stickstoffbestimmung.

0,4391 gr Substanz lieferten bei 15 ° C. und 732 mm Barometerhöhe 18,6 ccm Stickstoffgas, entsprechend 0,02085 gr oder 4,74 % N.

Gefunden:	Berechnet:
45,49 %	45,63 % Cl.
37,80 %	38,58 % C.
1,405 %	0,98 % H.
4,74 %	4,5 % N.

Diese beiden Isomere unterscheiden sich dadurch von einander, dass das eine, das von Bueb erhaltene α-Nitro-α-tetrachlornaphtalin bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge unverändert bleibt, während das andere in ein Naphtol verwandelt wird.

Um nun nachzuweisen, unter welchen Bedingungen der eine dieser beiden Körper entsteht, unter welchen Umständen der andere und besonders ob vielleicht die Temperatur, bei welcher die Chlorirung vorgenommen wurde, irgend welchen Einfluss auf die Bildung der beiden Isomeren ausübte, wurden bei einer neuen Chlorirung von α-Nitronaphtalin einige Aenderungen vorgenommen.

80 gr α-Nitronaphtalin wurden wiederum in Chloroform gelöst, mit Jod versetzt und diese Lösung dann während des Einleitens von Chlor mit Eiswasser umgeben. Nach Beendigung dieser Operation schieden sich, aber in geringer Menge, Krystalle von α-Nitro-α-tetrachlornaphtalin ab, während aus der abgegossenen Flüssigkeit solche von α-Nitro-β-tetrachlornaphtalin in grösserer Menge, als bei dem ersten Versuche ausfielen.

Als drittes Product, aber nur in sehr geringer Menge, wurde noch ein Körper erhalten, der durch fractionirtes Krystallisiren von dem letzteren getrennt wurde.

Derselbe krystallisirt aus Alkohol, in welchem er schwer löslich ist, in schönen anscheinend fast hexagonalen Prismen, von denen die grösseren oft röhrenartig ausgehöhlt sind und die einen constanten Schmelzpunkt von 142° C. besitzen.

Stickstoff wurde nachgewiesen.

Chlorbestimmung.

0,3015 gr Substanz lieferten beim Erhitzen mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber im eingeschmolzenen Rohre 0,3613 gr Chlorsilber, entsprechend 0,0894 gr oder 29,67 % Cl.

Verbrennung.

0,4391 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,7934 gr CO_2, entsprechend 0,2164 gr oder 49,29 % C. und 0,1872 gr Wasser, entsprechend 0,20801 gr oder 2,46 % H.

Stickstoffbestimmung.

0,3887 gr Substanz lieferten bei 18° C. und 735 mm Barometerhöhe 21,3 ccm Stickstoffgas, entsprechend 0,02374 gr oder 6,107 % N.

Gefunden:	Berechnet:
29,67 %	29,33 % Cl.
49,29 %	49,58 % C.
2,46 %	2,06 % H.
6,107 %	5,78 % N.

Aus der Analyse geht hervor, dass der Körper ein **α-Mononitrodichlornaphtalin** ist.

Versuche, denselben in grösserer Menge zu erhalten, führten zu keinem positiven Resultate. Ebenso gelang es auch nicht, von den beiden ersteren Körpern eine gute Ausbeute zu erhalten, da nur eine solche von 5—6 % erzielt wurde.

Die grösste Menge von den entstehenden Producten bildet ein Oel, aus dem keine festen Körper mehr erhalten werden konnten.

Bueb unterwarf dieses Oel der fractionirten Destillation, wobei zuerst eine grosse Menge von Jod- und Stickstoffdioxyddämpfen übergingen, dann destillirte ein gelbrothes Oel über, das in der Vorlage sofort zu einem krystallinischen Körper erstarrte. Nachdem dasselbe bis zur Entfärbung mit Kalilauge auf dem Wasserbade behandelt und dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollends gereinigt war, wurde ein Körper von sehr schönen weissen Nadeln vom Schmelzpunkte 124° erhalten. Der Analyse nach war es ein Trichlornaphtalin.

Diese Angaben fand ich vollauf bestätigt, bis auf den Schmelzpunkt, den ich bei 144° C. liegend fand.

Bei einem anderen Versuche wurde ebenfalls α-Nitronaphtalin in Chloroform gelöst, die Lösung mit einer geringen Menge Jod versetzt und diese während des Chlorirens mit aufgesetztem Kühler auf dem Wasserbade erhitzt.

Das Entweichen von Salzsäuredämpfen zeigte an, dass eine Substitution stattfand.

Aus dieser Lösung konnte selbst nach längerem Stehen im Eisschranke kein fester Körper erhalten werden. Es wurde deshalb die erhaltene Schmiere zur Entfernung des Jods mit Kalilauge erhitzt, die resultirende Masse auf Thontteller gestrichen und der auf denselben zurückbleibende gelbe Körper darauf mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt.

Es krystallisirte ein Körper in sehr schönen gelblichen Nadeln aus, der einen constanten Schmelzpunkt von 120° C. besitzt und in Alkohol schwer löslich ist.

Chlorbestimmung.

0,3056 gr Substanz lieferten beim Erhitzen mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber im zugeschmolzenen Rohre 0,214 gr Chlorsilber, entsprechend 17,32 % Chlor.

Gefunden:	Berechnet:
17,32 %	17,10 % Cl.

Das Ansehen des Körpers liess darauf schliessen, dass derselbe mit dem von Bueb erhaltenen **α-Nitromonochlornaphtalin** identisch wäre. Schmelzpunkt und Chlorbestimmung bewiesen es.

Von Bueb wurde dieser Körper erhalten, als er mit Jod versetztes α-Nitronaphtalin im geschmolzenen Zustande chlorirte.

Von den oben beschriebenen Körpern konnte nur das α-Nitromonochlornaphtalin zur Sublimation gebracht werden, welches in feinen weichen Nadeln sublimirt.

Da sowohl Naphtalin, als auch Nitronaphtalin leicht zur Sublimation gebracht werden können, so scheint bei grösserer Anhäufung von Chlor im Naphtalinmolekül dieses diese Fähigkeit zu verlieren.

Durch Einwirkenlassen von alkoholischer Kalilauge auf α-Nitro-α-tetrachlor-, Dichlor- und -Monochlornaphtalin konnte keine Veränderung der betreffenden Körper erzielt werden. Bei der Behandlung mit Zinnchlorür und Salzsäure wird α-Nitro-tetrachlornaphtalin zu dem entsprechenden Naphtylamin reducirt.

Aus der salzsauren Lösung wurde dann durch Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt, durch Kochen der vorhandene Schwefelwasserstoff vertrieben und nachdem die

Flüssigkeit alkalisch gemacht war, das Naphtylamin mit Chloroform ausgeschüttelt. Dasselbe krystallisirt in Nadeln, zersetzt sich aber unter Farbenveränderung sehr leicht an der Luft, sodass es nicht möglich ist, dasselbe als freie Base zu erhalten.

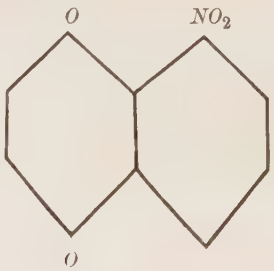
Fasse ich zum Schlusse die Resultate meiner Untersuchungen kurz zusammen, so ergeben dieselben:

Beim Chloriren von α-Mononitronaphtalin in indifferenten Lösungsmitteln mit Halogenüberträgern wird

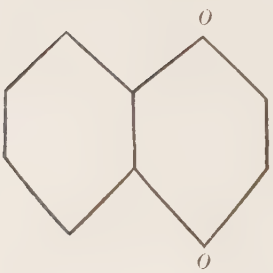
bei niedriger Temperatur mehr Chlor substituirt, als bei höherer Temperatur.

Da die Constitution des α-Mononitro-α-tetrachlornaphtalins noch nicht aufgeklärt war, so liess ich die verschiedensten Oxydationsmittel auf dasselbe einwirken, um so in erster Linie ein Chinon resp. eine Phtalsäure zu erhalten, aus welchen ich auf die Constitution meines α-Nitro-α-tetrachlornaphtalin zurückschliessen konnte.

Es waren von vornherein 2 Chinone zu erwarten, je nachdem die in para-Stellung gegenüberliegenden Wasserstoff- oder Chloratome resp. die Nitrogruppe im ersten oder zweiten Benzolkern befähigt waren, durch Sauerstoff ersetzt zu werden:



oder



Einwirkung von Chromsäure auf α-Mononitro-α-tetrachlornaphtalin in Essigsäurelösung.

Bei der Oxydation mit Chromsäure in absolutem Eisessig findet bei denjenigen Chlornaphtalinen, bei welchen Chlor wegoxydirt wird eine secundäre Chlorirung statt. Solche Fälle wurden im hiesigen Laboratorium mehrfach constatirt. So machten Claus und Schweitzer[1]) die Beobachtung, als sie Dichlorkreosol zu dem entsprechenden Toluchinon oxydirten, dass sich ein Gemenge von Di- und Trichlortoluchinon gebildet hatte: es musste also auf alle Fälle eine secundäre weitere Chlorirung des ursprünglich entstandenen Productes stattgefunden haben.

Claus und Schweitzer gelang es dann auch später, als sie statt mit Chromsäure in Eisessiglösung die Oxydation mit Kaliumdichromat und stark verdünnter Schwefelsäure vornahmen, zu dem entsprechenden Monochlortoluchinon zu kommen. Es hatte sich also, da Wasser bei der Oxydation zugegen war, Chromylchlorid nicht bilden können, da etwa gebildetes sofort durch das vorhandene Wasser zersetzt werden musste.

[1]) Inaug.-Dissert. Freiburg 1884 u. Berl. Ber. 19. 927.

Ferner erhielten Claus und Volz[1]) durch Oxydation ihres aus β-Naphtol-β-Sulfonsäure erhaltenen Dichlornaphtalins ein Gemenge mehrerer chlorirter Säuren, wo reine Phtalsäure hätte entstehen müssen.

Auch Oehler[2]) erhielt durch Oxydation seines Tetrachlornaphtalins, bei welchem alle 4 Substituenten in einem Kern stehen, ein Gemenge mehrerer chlorirter Säuren.

I.

1 gr α-Nitro-α-tetrachlornaphtalin wurde in einem Gemisch von 2 Thl. Eisessig und 1 Thl. Wasser gelöst und darauf auf dem Luftbade am Rückflusskühler erhitzt. Die berechnete Menge Chromsäure wurde ebenfalls in jener verdünnten Essigsäure gelöst und nach und nach zu der am Rückflusskühler erhitzten Flüssigkeit hinzugefügt. Nach 2tägigem Kochen wurde die Flüssigkeit grün, ein Zeichen, dass sämmtliche Chromsäure in Chromoxyd verwandelt war.

Die Lösung wurde nun mit Wasser versetzt, um das etwa gebildete Naphtochinon auszufällen.

Es fiel in geringer Menge ein weisser Körper aus, der als unverändertes α-Nitro-α-tetrachlornaphtalin erkannt wurde. Von Naphtochinon war keine Spur zu bemerken.

II.

Da ich annehmen konnte, dass vielleicht die Bildung des Naphtochinons durch die allzu wässerige Essigsäure verhindert sein konnte, so benutzte ich zu einem neuen Versuche als Lösungsmittel ein Gemisch von 90 Thl. Eisessig und 10 Thl. Wasser.

[1]) Inaug.-Dissert. Freiburg 1884 u. Berl. Ber. 18. 3154.
[2]) Inaug.-Dissert. Freiburg 1881 u. Berl. Ber. 15. 312.

1 gr α - Nitro - α - tetrachlornaphtalin wurde in jenem Essigsäuregemisch gelöst, ebenfalls wieder am Rückflusskühler auf dem Luftbade erhitzt und diese Lösung nach und nach mit der berechneten Menge Chromsäure versetzt. Nach mehrtägigem Kochen war die Flüssigkeit wieder grün geworden. Nachdem dieselbe mit Wasser versetzt, zeigte es sich, dass wiederum ein negatives Resultat erzielt worden war.

Es hatte sich kein Naphtochinon gebildet, wohl aber war wiederum der grösste Theil des α - Nitro - α - tetrachlornaphtalins weiter oxydirt.

III.

Ein anderer Versuch, bei dem ich eine 95 % tige Essigsäure als Lösungsmittel benutzte, führte auch zu keinem Resultate.

IV.

Jetzt versuchte ich die zu oxydirende Substanz anstatt auf dem Luftbade auf dem Wasserbade zu erhitzen, da vielleicht durch zu starkes Kochen die Oxydation zu weit gegangen war. Ich löste deshalb den betreffenden Körper in 90 % tiger Essigsäure, erwärmte die Flüssigkeit auf dem Wasserbade und verfuhr sonst wie unter II.

Ein Resultat aber, wie ich es erwartet hatte, erhielt ich nicht.

V.

Da ich bei der Anwendung 95 % tiger Essigsäure als Lösungsmittel und bei dem sonstigen Verfahren, wie unter IV auch kein Naphtachinon erhalten hatte, so sah ich mich gezwungen, zu versuchen, vermittelst anderer Oxydationsmittel zu meinem Ziele zu gelangen. Es hatte sich bei diesen Versuchen, die ich mit Chromsäure anstellte, gezeigt,

dass neben dem unzersetzt zurückgebliebenen α-Nitro-α-tetrachlornaphtalin die Oxydation der Chromsäure für einen Theil α-Nitro-α-tetrachlornaphtalin zu weit ging, indem freie Kohlensäure ausgeschieden wurde, was dadurch nachgewiesen werden konnte, dass man während des Erhitzens der Substanz mit Chromsäure die entstehenden Gase in ein Gläschen mit Barytwasser einleitete. Schon nach kurzer Zeit fand dann eine merkliche Trübung statt, die immer mehr zunahm, bis schliesslich ein deutlicher Niederschlag von kohlensaurem Baryum bemerkbar war.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure vom sp. Gewicht 1,48 auf α-Mononitro-α-tetrachlornaphtalin.

H. von der Lippe[1]) hat schon durch Einwirkenlassen von rauchender Salpetersäure auf Pentachlornaphtalin bei einer Temperatur von 110—120° C. im zugeschmolzenen Rohre ein Tetrachlornaphtachinon bekommen. Dies veranlasste mich, einen ähnlichen Versuch mit α-Nitro-α-tetrachlornaphtalin zu machen, indem ich hoffte auf diese Weise ein Chinon zu erhalten.

I.

1 gr der betreffenden Substanz wurde im eingeschlossenen Rohre mit 15 gr rauchender Salpetersäure 10 Stunden lang bei einer Temperatur von 110—120° C. erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohres zeigte sich, dass Alles gelöst war.

Die Flüssigkeit wurde nun mit Wasser versetzt und es fiel ein Gemenge von weissen und gelblichen Körpern aus. Nachdem durch Filtration über Glaswolle die festen und flüssigen Körper von einander getrennt waren, kam es darauf an, die weissen und gelblichen von einander zu scheiden.

[1]) Inaug.-Dissert. Freiburg 1883.

Dasselbe geschah leicht durch Digeration mit verdünntem Alkohol. Die gelbliche Substanz löste sich sehr schnell, während die weisse ungelöst zurückblieb. Bei der Untersuchung des gelblichen Filtrats zeigte es sich, dass in demselben ein schmieriger brauner Körper vorhanden war, was sich daraus erklären lässt, dass ich kein ganz reines Material zur Oxydation angewendet hatte, derselbe also von der Unreinheit des α-Nitro-α-tetrachlornaphtalins herstammte. Meine Vermuthung, dass der weisse Körper α-Nitrophtalsäure sein könnte, fand ich bestätigt. Bei der Behandlung mit kohlensaurem Natrium fand eine Aufbrausung statt; Chlor konnte nicht, wohl aber Stickstoff vermittelst der Natriumreaction nachgewiesen werden. Ferner löste sich derselbe sehr leicht in heissem Wasser. Den Schmelzpunkt fand ich bei 212/213° C., den des Anhydrids, welches in schönen Nadeln sublimirt, bei 162° C. liegend, was mit den Angaben, die von Claus und May[1]) verzeichnet sind, übereinstimmt. Die von den weissen und gelblichen Körpern abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mehrere Male aus Aether zur Reinigung umkrystallisirt und ebenfalls als α-Nitrophtalsäure erkannt.

II.

Da bei den vorstehenden Versuchen die Oxydation zu weit gegangen war, so wurden bei einem neuen Versuche 3 gr α-Mononitro-α-tetrachlornaphtalin mit 16 ccm Salpetersäure im eingeschlossenen Rohre nur 6 Stunden bei einer Temperatur von 110° C. erhitzt. Jetzt hatte sich nicht Alles gelöst.

[1]) Inaug.-Dissert. Freiburg 1883.

Nachdem durch Filtration über Glaswolle die feste Masse von der flüssigen getrennt war, wurde letztere mit Wasser versetzt und die ausfallenden Producte mit der ersteren vereinigt.

Wiederum hatte sich, wie die Untersuchung zeigte, nur α-Nitrophtalsäure gebildet.

III.

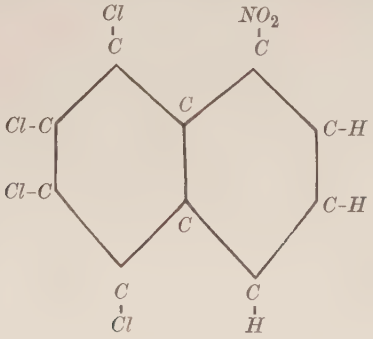
Da diese beiden Versuche zu keinem befriedigenden Resultate geführt hatten, so wurde zu einem 3 ten und letzten geschritten.

5 gr α-Nitro-α-tetrachlornaphtalin wurden mit 40 ccm rauchender Salpetersäure im eingeschlossenen Rohre 6 Stunden lang im Dampfbade erwärmt und die bei den oben erwähnten Versuchen beschriebenen Operationen wiederholt. Als Endproduct erhielt ich ebenfalls wieder nur α-Nitrophtalsäure.

Einwirkung von verdünnter Salpetersäure vom sp. Gew. 1,1 auf α-Mononitro-α-tetrachlornaphtalin.

0,5 gr reines α-Nitro-α-tetrachlornaphtalin wurden mit verdünnter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre auf 170—180° C. 6 Stunden lang erhitzt. Beim Herausnehmen des erkalteten Rohres zeigte sich, dass nicht alles α-Mononitro-α-tetrachlornaphtalin oxydirt war. Es wurde daher die Röhre noch ein Mal einer Temperatur von ca. 200° 4 Stunden lang ausgesetzt. Jetzt war Alles gelöst. Die Lösung, welche grünlich gefärbt war, wurde bis zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung auf dem Wasserbade verdunstet und die zurückbleibende Säure als α-Nitrophtalsäure erkannt.

Durch die Bildung der α-Nitrophtalsäure ist die Constitution des α - Mononitro - α - tetrachlornaphtalins festgestellt, dass nämlich die vier Chloratome sich an einem Benzolkern befinden.



Dass es auf keine Weise gelungen ist, durch Oxydation ein Naphtochinon zu erhalten, sondern dass die Oxydation immer weiter ging und eine α-Nitrophtalsäure gebildet wurde, dürfte wohl darin zu suchen sein, dass entweder die in para-Stellung befindlichen Chloratome sehr fest gebunden sind, oder was das Wahrscheinlichere ist, dass die NO_2 Gruppe die Entstehung eines Chinons verhindert. Dass letzteres der Fall sein kann, ist wohl schon dadurch bewiesen, dass bei der Oxydation des α-Nitronaphtalins mit Chromsäure in Eisessiglösung ebenfalls kein Chinon, wie wohl nach den analogen Versuchen Gräbe's mit dem Naphtalin zu erwarten wäre, sondern eine α-Nitrophtalsäure erhalten wurde.

Dass nun, trotzdem die 4 Chloratome sich an einem Benzolkern, der scheinbar electronegativer ist, als der andere, an dem sich nur die eine NO_2-Gruppe befindet, dieser letztere doch nicht durch Oxydation angegriffen wird, kann sich nur daraus erklären, dass die NO_2-Gruppe eine bedeutende electronegative (saure) Eigenschaft besitzen muss.

Faust und Saame [1]) stellten durch Verseifen von α-Chlornaphtalintetrachlorid mit alkoholischer Kalilauge ein Trichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 81 ° C. her.

Widmann [2]) glaubte die Stellung der Chloratome dadurch bewiesen zu haben, dass er durch Oxydation mit Salpetersäure im eingeschlossenen Rohre eine Trichlornitrophtalsäure erhielt. Es ist dieses aber nur ein Beweis dafür, dass die Chloratome an einer Seite des Naphtalinkerns angelagert sind; sie können aber sowohl in den Stellungen α_1, β_1, β_2, als auch in denen α_1, β_1, α_2 resp. α_1, β_2, α_2 sich befinden.

Dass den Chloratomen nicht die α_1-, β_1-, β_2-Stellung zukommt, zeigten Claus und Knyrim [3]) indirect. Dieselben stellten durch Einwirkung von 4 Molekülen Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. α-naphtol-β-sulfonsaures Natrium ein Trichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 90 ° C. her und wiesen nach:

1. Durch Oxydation desselben mit Salpetersäure zu Phtalsäure, dass die drei Chloratome an einer Seite des Naphtalinkerns gelagert sind;

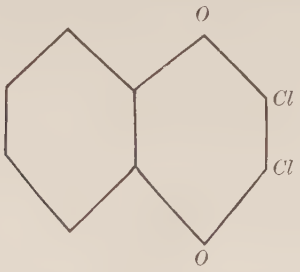
---

[1]) Annal. 160, 70.

[2]) Bull. 28.

[3]) Inaug.-Dissert. Freiburg 1885.

2. durch Oxydation des Trichlornaphtalins resp. des ihm entsprechenden Dichlor-α-Naphtols zu dem Dichlor-α-Naphtochinon, dem folgende Constitution zukommt:



dass, da hier ein Chloratom in α-Stellung durch ein Sauerstoffatom verdrängt ist, in ihrem Trichlornaphtalin den Chloratomen die Stellung α_1, β_1, β_2 zukommt.

In dem Faust- und Saame'schen Trichlornaphtalin würden demnach die 3 Chloratome die Stellung α_1, β_1, α_2 resp. α_1, β_2, α_2 einnehmen. Um nun direct den Beweis zu liefern, dass diese Annahme eine richtige ist, stellte ich mir das Faust- und Saame'sche Trichlornaphtalin her. Es kam nun zuerst darauf an, ein Chlornaphtalintetrachlorid und aus diesem dann durch Verseifen das Trichlornaphtalin herzustellen. Für die Herstellung des α-Chlornaphtalintetrachlorids existiren verschiedene Methoden. Bueb giebt in seiner Dissertation an, man solle in schmelzendes α-Mononitronaphtalin Chlor einleiten, das entstehende Oel (Chlornaphtalin?) mit Wasserdämpfen überdestilliren und in dieses Oel dann in der Kälte nochmals Chlor einleiten, oder man solle nach einem mir vorliegenden ungedruckten Referate in siedendes α-Mononitronaphtalin Chlor einleiten und die entstehende braune flüssige Masse destilliren und darauf dann mit Chlor behandeln.

Beide Methoden, besonders aber die letztere, liefern nur eine geringe Ausbeute an Chlornaphtalintetrachlorid, meistens wird Dichlornaphtalintetrachlorid gebildet.

Die beste Ausbeute an Chlornaphtalintetrachlorid erhält man, wie ich nach verschiedenen Versuchen gefunden habe, wenn man nach Atterberg[1]) verfährt:

In geschmolzenes α-Nitronaphtalin wird bis zur Sättigung Chlor eingeleitet und darauf durch stärkeres Erhitzen das entstandene Additionsproduct unter Entwickelung von Chlorwasserstoff und rothen Dämpfen zerstört. Dieses Product wird alsdann destillirt, wobei zuerst in grosser Menge das flüssige Monochlornaphtalin übergeht. Nach mehrmaligem Rectificiren erhält man ein Product, welches von jeder Beimischung frei ist.

In dieses Oel wird dann wieder solange Chlor eingeleitet, bis dasselbe sehr dickflüssig geworden ist. Nach längerem Stehen krystallisirt dann das Chlornaphtalintetrachlorid aus. Wie schon oben bemerkt, erhielten Faust und Saame durch Verseifen dieses Körpers ein Trichlornaphtalin vom Schmelzpunkte 81° C.

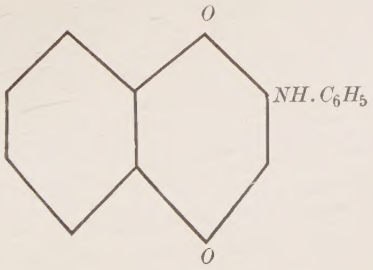
Dasselbe wurde nun, um die Constitution desselben aufzuklären, auf bekannte Weise vermittelst Chromsäure in Essigsäurelösung zu Naphtochinon oxydirt. Da man aber nur sehr schwer ein reines Product erhalten konnte, da Gemenge von Trichlornaphtalin und Naphtochinon vorlagen, so wurde zur Herstellung eines Anilids geschritten.

[1]) Berl. Ber. 9, 316.

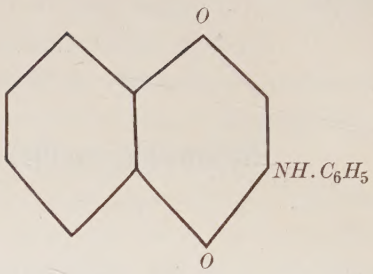
Naphtochinonanilid.

Löst man das erhaltene Naphtochinon in Alkohol und setzt Anilin hinzu, so beginnt schon in der Kälte die Lösung sich roth zu färben; durch Kochen wird dieselbe dunkelroth.

Das Gemenge von Trichlornaphtalin und Naphtochinon wurde nun in Alkohol gelöst und ein Theil Anilin hinzugesetzt. Nachdem dieses Gemenge am Rückflusskühler längere Zeit auf dem Wasserbade gekocht hatte, wurde dasselbe erkalten gelassen. Es schieden sich schöne rothe Nadeln des gebildeten Naphtochinonanilids aus; dasselbe kann sehr leicht der Sublimation unterworfen werden. Den Schmelzpunkt fand ich bei 191° C. liegend. Es dürfte daher, da kein Chlor nachgewiesen werden konnte, diesem Naphtochinonanilid folgende Constitution zukommen:



oder



Dadurch ist aber auch die Constitution des Trichlornaphtalins aufgeklärt. Die Chloratome müssen daher in demselben die Stellung α_1, β_1, α_2 resp. α_1, β_2, α_2 einnehmen.

Dass bei der Bildung dieses Naphtochinons die beiden in para-Stellung befindlichen Chloratome wegoxydirt werden, scheint auf den ersten Blick meinen früher erwähnten Ausführungen zu widersprechen, dürfte aber wohl darin seinen Grund haben, weil die NO_2-Gruppe fehlt.

Herrn Professor **Dr. A. Claus**, auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung vorliegende Arbeit im Laboratorium der Universität Freiburg i. Br. ausgeführt wurde, sowie Herrn Professor **Dr. C. Willgerodt**, spreche ich für die mir gütigst ertheilten Rathschläge meinen besten Dank aus.

Hannover, im Juli 1888.

Gustav Bodenstein.